

土壤胶体中氧化物的表面特性

汤丽雅 陈家坊

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤胶体中氧化物的表面特性在很大程度上决定了氧化物在土壤中的特殊功能:增加土壤的可变电荷和对离子的专性吸附能力。对于热带、亚热带土壤及火山灰土壤,氧化物的表面性质及功能显得更为重要。本文以硅氧烷表面(永久电荷表面)为主的蒙脱石和黄棕壤为对照,着重研究了合成氧化铁、火山灰土及砖红壤胶体等水合氧化物表面的特性,包括:比表面、电荷零点、对 NH_4^+ 和 Cl^- 离子的吸附及表面质子和羟基的解离性质。

在有固体颗粒参加的异相反应体系,(如土壤—水体系)中,比表面对反应活性起着很重要的作用。用乙二醇乙醚法测得的比表面结果表明,土壤胶体的比表面与其矿物组成密切相关,氧化物的比表面又随着老化程度的增加而减小。比较蒙脱包铁前后和砖红壤去铁前后的比表面,表明氧化铁能增加土壤比表面。试样的电位滴定曲线以及对 NH_4^+ 和 Cl^- 的吸附试验都表明氧化物表面的电荷随着体系pH和支持电解质浓度的改变而变化。 NH_4^+ 吸附量(y)对平衡pH(x)的直线回归方程的斜率b值,反映了不同试样pH对可变负电荷的影响程度:氧化铁>火山灰土>砖红壤>高岭=蒙脱。电位滴定法测得的电荷零点(ZPC)表明:土壤中的永久负电荷表面和有机质均使ZPC下降,合成氧化铁的ZPC较高,在一般土壤pH条件下提供可变正电荷,所以砖红壤去铁后ZPC明显下降,蒙脱石则在实验pH范围(pH2—10)内不显ZPC。作为粘土酸,氧化铁的表面酸性较弱,当体系加入NaOH时,其表面羟基和水合基中的质子逐步解离,使滴定曲线不出现突跃。

氧化物的表面-OH和-OH₂是发生一系列反应的活性功能团,将试样与中性N NaF溶液作用2小时,测定其OH⁻释放量和F⁻专性吸附量,将两者之差作为释放的表面水合基的量,结果表明氧化物表面的羟基和水合基密度均高出硅氧烷表面数十倍。

砖红壤和火山灰胶体在一定的pH范围同时吸附 NH_4^+ 和 Cl^- ,且其吸附量分别随着体系pH的降低和升高逐渐趋于零。我们认为这是土壤胶体中存在的两类ZPC不同的氧化物亚表面同时作用的结果。一类具有高ZPC的亚表面(一般为Al-OH和Fe-OH)带正电荷而吸附阴离子(Cl^-),一类具有低ZPC的亚表面(Si-OH)带负电荷而吸附阳离子(NH_4^+)。

砂姜黑土与白浆土中铁锰结核的性质及发生

耿国强 徐琪 熊毅

(中国科学院南京土壤研究所)

铁锰结核是广泛存在于土壤中的一种新生体,并常作为土壤的诊断性指标。研究铁锰结核的性质,不仅有助于揭示结核本身的形成过程,而且还可以判断土壤发生条件,揭示土壤的发生过程。专门研究铁锰结核的文章在国外已有很多,但在国内尚属少见。本文以砂姜黑土与白浆土中的铁锰结核为样品,依据大小分成几个等级,研究了结核的形态特征、元素组成与分布、矿物组成及发生。

根据显微镜下的观察,把铁锰结核分成两种——同心圆构造型和非同心圆构造型;大结核(>5毫米)均属后者,大部分小结核(<3毫米)属前者。结核中均包裹了不同数量的土壤物质。全量分析结果表明,铁锰在结核中明显富集。结核中铁和锰的含量分别是土壤的4倍和14倍左右。此外,磷在结核中也有富集的趋势,而其它元素一般为减少。结核的大小不同在组成上亦有变化。随结核

的增大, 锰和硅的含量随着增加, 而铁的含量则随着减少。其它元素的这种关系不甚明显。用电子探针对结核进行扫描分析的结果表明, 在结核中铁、锰及硅分布极不均匀, 但铝相对均匀。硅的分布与铁和锰的分布之间有明显的互补性。同时, 铁的分布与锰的分布也并非完全同步。组成铁锰结核的矿物主要是石英、长石、针铁矿、赤铁矿及少量粘土矿物。大结核中石英、长石及赤铁矿的含量多于小结核, 而针铁矿则相反。这两种土壤中结核之间的差异主要是, 同心园构造型结核砂姜黑土中多于白浆土; 石英、长石及赤铁矿在结核中的含量白浆土多于砂姜黑土, 而针铁矿则相反。

最后, 根据各种结核的性质及环境条件判断, 这些结核的形成是由于干湿和氧化还原交替的结果。在氧化还原交替较快的条件下, 形成体积较大的非同心园构造型结核; 在氧化还原交替较慢的条件下, 形成体积较小的同心园构造型结核。因此, 通过不同土壤中结核性质的研究可以揭示土壤发生的环境条件。

应用电子探针研究尿素对玉米根内和根际钾分布的影响

施卫明 刘芷宇

(中国科学院南京土壤研究所)

在农业生产上, 尿素施用不当时存在着抑制植物生长, 降低肥效等问题。其原因主要是尿素的转化产物 NH_3 , 影响植物根系的生长发育。然而, 迄今有关尿素和 NH_3 对植物体内养分含量的影响尚无直接的证据。因此, 本试验应用电子探针显微分析技术, 原位分析了尿素分解过程中 NH_3 对根内和根际微区内钾分布的影响。结果表明, 在混施有尿素200ppm(N)的高砂土上生长7天的玉米根内钾的浓度很低, 特别是表皮和皮层细胞内的含量极低, 而表皮细胞外的根际土壤中却有明显的钾累积。与不施尿素的对照组相

比较, 对照组玉米根内的中柱、皮层和表皮细胞中钾浓度都较高, 根际土壤中也并没有出现钾的累积, 直接证明了尿素分解产物 NH_3 引起根外溢的 K^+ 首先来自根表皮和皮层组织中。然而, 低量的尿素(100ppm N)处理和等氮量的硫酸处理中, 虽然根内钾含量似乎略低于不施氮肥的对照, 但差异不明显。除此以外, 当尿素200ppm(N)和 K_2SO_4 500ppm一起混施时, 玉米生长良好, 根内各组织部位都有大量的钾存在。表明, 增加土壤中钾的供应可以减缓植物由于根内钾外溢而出现的钾亏缺现象。

尿素对玉米根内钾分布的影响, 也随土壤性质不同而异。发育于第四纪红色粘土的红壤上(pH5.4)混施尿素200ppm(N)不仅未出现尿素分解过程中的有害作用, 相反地显著促进了玉米的生长; 其根内钾的分布规律与不施氮的对照极为相似。进一步的研究结果还表明, 石灰性土壤上尿素处理导致植株根内 K^+ 的外溢, 主要不是由于 NH_4^+ 浓度的影响。在相同 NH_4^+ 浓度条件下土壤溶液中 NH_3 的多少与pH值有密切关系。试验指出, 当 NH_4^+ 浓度较高(10mM)但pH值低于7.0时, 溶液中 NH_3 浓度很低, 只有0.02mM, 处理20小时后玉米根内钾的分布没有发生明显的变化。当 NH_4^+ 浓度仍为10mM, 但pH值达到7.5时, 溶液中 NH_3 浓度增高到0.18mM, 处理20小时后玉米根内中柱部分钾浓度虽然变化较小, 但表皮和皮层细胞中钾已检测不到。可以指出, NH_3 引起植物根内 K^+ 外溢的现象, 是在土壤溶液中一定 NH_4^+ 浓度下受土壤pH值的影响, 同时, 根系内钾外溢的组织部位首先是表皮细胞和皮层细胞, 进而影响到输导组织内的 K^+ 。结合田间的观察说明, 尿素施入土壤后在一段时间内主要影响根系的生长, 以后再影响到植株的地上部分。 NH_3 毒害的原因主要是引起生理性缺钾, 并与土壤pH值有密切关系。因此, 在石灰性土壤分布的地区, 尿素合理施用的关键措施是控制 NH_3 的不利影响。